BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

ORTHOCYMOL'S

(ORTHO-METHYL-NORMALPROPYL-BENZOL.)

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

OSKAR DYCKERHOFF

AUS MANNHEIM.

FREIBURG i. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1886.

Seinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0060

Vom Benzol leiten sich Kohlenwasserstoffe von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ in beträchtlicher Anzahl ab und zwar durch Anlagerung von, vier Kohlenstoffatome enthaltenden, Seitenketten.

Fasst man nach dem Vorgange von Claus[1]) diediejenigen Kohlenwasserstoffe von dieser Zusammensetzung, welche ausser einer Methylgruppe noch die Propylgruppe als Seitenkette enthalten, unter dem gemeinschaftlichen Namen „Cymole" zusammen, so sind von den sechs theoretisch möglichen isomeren Cymolen bis jetzt fünf dargestellt worden.

Von solchen, welche die **normale** Propylgruppe als Seitenkette enthalten, sind alle drei möglichen Isomeren bekannt[2]), während von den Isomeren, welche den **Isopropylrest** als Seitenkette besitzen, bis jetzt erst zwei dargestellt sind, und zwar das Paraisocymol und das Metaisocymol.[3]). Doch glauben wir im hiesigen Laboratorium endlich den richtigen Weg zur Darstellung des noch fehlenden Orthoisocymols gefunden zu haben und zwar, indem wir vom Cumol ausgehen, die Cumolparasulfonsäure darstellen und diese in wässriger Lösung mit Brom umsetzen. Es entsteht hierbei, wie ich durch vorläufige Versuche festgestellt habe, neben Orthobromcumolparasulfonsäure noch Parabromcumol: In dieser

---

[1]) Berl. Ber. 1880. pag. 896.
[2]) Berl. Ber. 1880. pag. 897.
[3]) Kelbe: Ber. XIII pag. 157.
Kelbe: Ber. XIII pag. 1389.
Kelbe: Ann. 210.

Orthobromcumolparasulfonsäure wird die Sulfongruppe mittelst überhitzten Wasserdampfes abgespalten und in das resultirende Orthobromcumol mittelst der Fittig'schen Reaction die Methylgruppe eingeführt. Die theils von mir angefangenen Vorversuche werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt und ausgearbeitet.

Wie zu erwarten ist, bieten die drei isomeren normalen Cymole: das von Gerhard und Cahours zuerst erhaltene und im Jahre 1868 von Fittig, Schäfer und König auf synthetischem Wege [1]) dargestellte Paracymol, das von Claus und Hansen [2]) dargestellte Orthocymol, und das von Claus und Stüsser [3]) erhaltene Metacymol bei Vergleichung ihrer Derivate bedeutende Verschiedenheiten dar.

Bei der Oxydation des zweifach gebromten Paracymols tritt die äusserst interessante Erscheinung auf, dass durch die Anwesenheit der negativen Atome und durch deren resp. Stellungen zu den Alkylresten die Propylgruppe **ohne** Abspaltung von Kohlensäure oxydirt werden kann. Nicht minder merkwürdig ist das eigenthümliche Verhalten des Paracymols und des Metacymols bei Einwirkung nitrirender Agentien.

Es musste daher von grossem Interesse sein, mit dem Orthocymol analoge Versuche anzustellen.

Auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus unternahm ich nun das genauere Studium der Eigenschaften des Orthocymols und hauptsächlich seiner Derivate.

Es kommen hierbei ausser den Bromsubtitutionsprodukten, die Nitroderivate und speciell die Oxydationsprodukte des zweifach gebromten Derivates in Betracht.

---

[1]) Berl. Ber. VII. pag. 323 und Ann. chem. Pharm. 149 pag. 324.

[2]) Berl. Ber. XIII, pag. 897.

[3]) Berl. Ber. XIII, pag. 899.

Darstellung
des
Orthomethylnormalpropylbenzols.

$$C_6H_4 \begin{matrix} 1.\ CH_3 \\ 2.\ C_3H_7. \end{matrix}$$

Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes geschah nach der Fittig'schen Synthese aus reinem Orthobromtoluol, Propylbromid und Natrium in absolut ätherischer Lösung.[1])

Das zur Verwendung kommende Orthobromtoluol stellte Hansen aus Orthotoluidin dar.

Die dabei erhaltene schlechte Ausbeute und die zeitraubende Arbeit veranlassten mich jedoch, das Orthobromtoluol von der chem. Fabrik von Kahlbaum in Berlin zu beziehen. Da dieses Orthobromtoluol sich aber als ein Gemenge der Orthoverbindung mit nicht unbeträchtlichen Mengen von Parabromtoluol erwies, und überhaupt keine Fabrik chemisch reines Orthobromtoluol zu liefern vermochte, so sah ich mich schliesslich genöthigt, das bezogene Bromtoluol selbst von der Paraverbindung zu befreien. Dies geschah mittelst metallischen Natriums in Petrolätherlösung nach der von Louguinine[2]) angegebenen Methode: Sie beruht auf dem verschiedenen Verhalten der beiden isomeren Monobromtoluole metallischem Natrium gegenüber:

Orthobromtoluol wird von metallischem Natrium bei 15° C. nicht angegriffen. —

Parabromtoluol dagegen geht bei dieser Temperatur mittelst Natriums schon in Ditolyl über.

---

[1]) Claus und Hansen, Berl. Ber. XIII, pag. 897. vergl. auch Hansen: Freiburger Dissert. 1880.

[2]) Berl. Ber. IV. pag. 514.

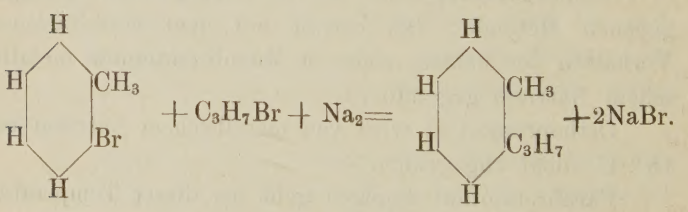
Das Orthobromtoluol ist eine angenehm aromatisch riechende, die Augen angreifende Flüssigkeit, welche bei 183° C. uncorr. siedet.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs bringt man in einen geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben 30 grm. ganz absoluten Aether, in diesen einen Ueberschuss von blankem, in dünne Scheiben zerschnittenen Natriums und giesst durch den Rückflusskühler das vorher bereitete Gemenge von 30 grm. Orthobromtoluol und 35 grm. Propylbromid zu.

Das Natrium behält seine metallische Oberfläche und schwimmt auf der Flüssigkeit, bis die Reaction eintritt, wobei es sich nach und nach blau färbt und zu Boden sinkt.

Die Reaction tritt meist wider Erwarten erst nach längerem Stehen ein, wie auch Fittig[1]) in analogem Falle angiebt. Bisweilen trat die Reaction auch schon nach sehr kurzer Zeit ein, während sonst sich oft erst nach ungefähr einer Stunde Spuren der Einwirkung zeigten. Hat aber die Reaction einmal begonnen, so steigert sie sich gleich zu solcher Heftigkeit, dass die Flüssigkeit ins Sieden geräth und durch Stellen des Kolbens in ein Kältegemisch die Reaction zu normalem Verlauf gebracht werden muss.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Am Besten hält man die Temperatur auf etwa 10° C., da sowohl bei höherer als auch bei niedererer Tempe-

[1]) Ann. der Chemie und Pharm. CXXXXIV. 278.

ratur zu viel Nebenprodukte gebildet werden und unter Umständen der Aether sogar durch den Rückflusskühler entweicht.

Ist die Reaction beendigt, so wird die ätherische, schwach gelblich gefärbte Lösung von dem blauen und blaugrauen Rückstand von Bromnatrium und Natriumbromür abfiltrirt, und der letztere noch mit absolutem Aether ausgewaschen.

Der Aether und der bis 100° C. übergehende Theil wird abdestillirt, worin auch das als Nebenprodukt entstandene Hexan enthalten ist.

Die übrige Flüssigkeit wird, um das noch unangegriffene Orthobromtoluol zu zerstören, mehrere Stunden lang mit metallischem Natrium erhitzt, bis mittelst der Kupferoxydperle kein Brom mehr nachgewiesen werden kann.

Die bromtoluolfreie Flüssigkeit wird nun der weiteren fractionirten Destillation am Linnemann'schen Aufsatz unterworfen.

Hierbei stieg der Quecksilberfaden des Thermometers langsam von 100° C. auf 181° C.

Die bei 181—182° C. (uncorr.) übergehende Fraktion erwies sich als ganz reines Orthocymol analog den Versuchen von Hansen.[1])

Nachdem nun das bei 181—182° C. (uncorr.) übergehende Orthocymol abdestillirt war, blieb im Destillationskölbchen eine braune dicke Flüssigkeit von syrupartiger Consistenz, welche bis 320° C. erhitzt noch nicht überdestillirte. Bei stärkerem Erhitzen verdickte sich die Masse immer mehr, ohne jedoch zu destilliren.

So blieb mir nichts Anderes übrig, als die Schmiere im luftverdünnten Raume zu destilliren, wobei dieselbe als wasserhelle aromatisch riechende Flüssigkeit überging, die ich aber einer genauen Untersuchung noch nicht unterzogen habe.

[1]) Freiburger Dissert. 1880.

Das auf diese Weise dargestellte reine Orthocymol, welches einen angenehmen aromatischen Geruch besitzt, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht, bei 181—182° C. (uncorr.) siedet und ein spec. Gewicht von 0,890 bei 15° C. hat.

Ich verarbeitete auf oben beschriebene Weise nach und nach etwa 700 grm. Orthobromtoluol mit 800 grm. Propylpromid, ohne jedoch im günstigsten Falle mehr als etwa 30—40% der theoretischen Ausbeute zu erhalten.

Die Ausbeute ist desshalb eine so mässige, weil das Einhalten einer Temperatur von + 10° C. bei der bisweilen eintretenden Heftigkeit der Reaction ziemlich schwierig ist. Selbst als ich die Raction in einem sehr geräumigen Kolben im Eisschranke vornahm, steigerte sich die Temperatur nach dem Entweichen des Aethers, und der ganze Kolbeninhalt hatte sich in eine harzartige Masse verwandelt, die hauptsächlich aus Ditolyl und höher siedenden Kohlenwasserstoffen bestand, während die Natriumstückchen zu einer Masse einzelner kleiner Kügelchen zusammengeschmolzen waren.

Bei einem zuletzt noch vorgenommenen Versuche wandte ich 60 grm. Orthobromtoluol, 75 grm. Propylbromid und nicht, wie früher den Angaben von Hansen entsprechend, 60 grm. absoluten Aether, sondern die sechsfache Menge Aether an, stellte den Kolben in direktes Sonnenlicht und trug allmälig während 3 Tagen die berechnete Menge Natriummetall ein, wobei die Reaction äusserst langsam und gleichmässig verlief, und nun eine Ausbeute von 54% der theoretischen Menge an reinem Orthocymol lieferte.

Eine auffallende Erscheinung möchte ich nicht unerwähnt lassen: Lässt man nämlich nach Beendigung einer Reaction in dem dazu benutzten Kolben noch Spuren des vorher erwähnten Natriumbromür's und verwendet denselben Kolben direkt wieder zu einer neuen

Reaktion, so tritt im Allgemeinen die Reaction viel rascher ein als sonst, oft beginnt sie sogar momentan nach dem Beschicken des Kolbens, was offenbar seinen Grund in einer Zersetzung des noch vorhandenen Natriumbromür's hat.

Nitrirung des Orthocymols.

Während Paracymol mit Salpetersäure leicht zur Umsetzung gelangt, jedoch ein Mononitroderivat nach den neuen Untersuchungen von Widman und Bladin[1]) bis jetzt nicht erhalten werden konnte, war es Stüsser[2]) nicht möglich, aus dem Metacymol ein solches zu erhalten; dagegen gelang es mir, das Orthocymol mit Leichtigkeit zu nitriren; wie überhaupt das Orthocymol reactionsfähiger zu sein scheint, als jene.

Zu einem vorläufigen Versuche brachte ich 5 grm. Orthocymol in ein Nitrirungsgemisch, bestehend aus etwa 40 grm. rauchender Nordhäuser Schwefelsäure und 60 grm. rauchender Salpetersäure. Der Kohlenwasserstoff schwamm zwei Tage lang auf der Oberfläche, ohne sich vollständig zu lösen, und löste sich erst, als der Kolbeninhalt auf dem Dampfbade eine Zeit lang erwärmt wurde.

Nachdem die Reaction beendet, wurde das Reactionsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete Nitroprodukt als schweres, dunkelbraungelbes Oel abschied. Die Masse wurde in einen Scheidetrichter gebracht, mit kohlensaurem Natron ausgewaschen, um die durch Oxydation eventuell entstandene nitrirte Säuren zu entfernen, mit destillirtem Wasser wiederholt gereinigt und hierauf mittelst Chlorcalciums getrocknet.

---

[1]) Berl. Ber. 19 pag. 584.

[2]) Freiburger Dissertation 1831.

Das trockene Nitroprodukt ist ein ziemlich dickes Oel von gelbbrauner Farbe und angenehmem Geruch, das bei etwa 272° C. siedet. Wird es jedoch höher erhitzt, so zersezt es sich unter Feuererscheinung, indem im Destillirkölbchen eine voluminöse Kohle zurückbleibt und zu gleicher Zeit braungelbe Dämpfe von unangenehmem Geruch entweichen.

Dies scheinbar einheitliche Produkt erwies sich aber bei genauerer Untersuchung und durch verschiedene Analysen als ein Gemenge zweier Nitrokörper, und zwar eines Mononitroproduktes gemengt mit einem Dinitroprodukt; übereinstimmende Analysen konnten nämlich nicht erhalten werden.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden 0,19345 grm. mit Kupferoxyd verbrannt, woraus ein Volumen von 19,2 ccm. Stickstoff erhalten wurde bei einer Temperatur von 20° C. und einem Barometerstand von 740,5 mm.; es berechnet sich hieraus nach der Formel:

$$\frac{V\ (p - w)}{760(1 + 0{,}000367} \times 0{,}00125$$

das Gewicht für das erhaltene Volumen Stickstoff zu 0,021531 grm. = 11,1%.

Andere Stickstoffbestimmungen ergaben Zahlen, die zwischen 9,81% und 11,37% Stickstoff schwanken.

Berechnet für Mononitro-orthocymol $C_{10}\ H_{13}\ NO_2$:	Gefunden:	Berechnet für Dinitroorthocymol $C_{10}\ H_{12}\ (NO_2)_2$:
	11,1%	
7,8%	9,81%	12,5% N.
	11,37%	

Um die Frage nun zu entscheiden, ob das Mononitroderivat möglicher Weise doch schon bei gewöhnlicher Temperatur entstehen kann, während sich das Dinitroorthocymol erst bei höherer Temperatur bildet, unternahm ich in dieser Richtung noch zwei weitere Versuche:

5 grm. Kohlenwasserstoff brachte ich mit 50 grm. rauchender Salpetersäure und 40 grm. Nordhäuser Schwefelsäure zusammen und liess das Gemisch 5 Tage in der Kälte stehen, ohne dass sich der Kohlenwasserstoff in nennenswerther Menge nitrirte.

10 grm. Kohlenwasserstoff brachte ich nun mit einem Gemisch von 100 Theilen Salpetersäure und 80 Theilen Nordhäuser Schwefelsäure zusammen, erhitzte auf dem Wasserbade 2 Tage lang; hierauf wurde das Reactionsgemisch in Wasser gegossen und mit Wasserdämpfen destillirt. Allein auch in diesem Fall war wieder ein Gemenge von Mono- und Bi-Nitroorthocymol entstanden, wovon die geringen Mengen des Mononitroderivates mit dem Wasserdampf übergingen, während das Binitroderivat zurückblieb. Das letztere, mit Chlorcalcium getrocknet, stellt ein dickes dunkelbraungelbes Oel dar, das destillirbar ist, sich aber bei höherer Temperatur zersetzt.

Analyse. 0,1657 grm. Substanz ergaben 18,8 ccm. Stickstoff bei 747 mm. Barometerstand u. 16° C., entsprechend 0,021526 grm. = 12,9% N.

Berechnet:	Gefunden:
12,5%	12,9% N.

Oxydation des Orthocymols.

Bei gemässigter Oxydation conjugirter Kohlenwasserstoffe, welche mehrere fette Seitenketten enthalten, wirft sich die Oxydation zuerst auf die, die grössere

Anzahl Kohlenstoffatome enthaltende, Seitenkette; und erst bei energischerer Einwirkung werden beide Seitenketten oxydirt.

Stehen die beiden Seitenketten in Para- oder Meta-Stellung, so resultirt hierbei immer Terephtalsäure resp. Isophtalsäure. Bei in Orthostellung dialkylirten Kohlenwasserstoffen ist selbst bei energischer Oxydation Phtalsäure nicht zu erwarten, da letztere nur als primäres Produkt auftritt, welches durch moleculare Umlagerung zum grössten Theil in Terephtalsäure übergeht. Es spaltet sich hierbei Kohlensäure ab und diese lagert sich in Parastellung zur andern Carboxylgruppe wieder an unter Bildung von Terephtalsäure.

Bei der Oxydation von Orthoxylol, welche Herr Pieszczek mit Kaliumpermanganat sowohl bei mittlerer Temperatur, als auch beim Erwärmen auf 100° C. vorgenommen hatte, resultirte **nie Orthotoluylsäure**, sondern stets nur Orthophtalsäure.

Das Ortho-Methylaethylbenzol dagegen, mit welchem er analoge Oxydationsversuche anstellte, verhielt sich ganz anders.

Es lässt dies nämlich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben wenig Ortho-Phtalsäure und Ortho-Toluylsäure noch Terephtalsäure entstehen.

Das ausserordentlich verschiedene Verhalten dieser conjugirten Kohlenwasserstoffe liess es sowohl für Herrn Pieszczek als auch für mich sehr interessant erscheinen, das Verhalten meines Kohlenwasserstoffs bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zu studiren.

Wir brachten zu dem Zwecke zunächst 4 grm. Orthocymol mit 100 grm. Wasser zusammen und fügten allmälig innerhalb 5 Wochen 37 grm. Kaliumpermanganat zu, wobei bis zum kräftigen Sieden erhitzt wurde. Die Einwirkung war enorm langsam und führte zur vollständigen Verbrennung des Kohlenwasserstoffes.

4 grm. Orthocymol wurden nun in einem zweiten Versuch mit 100 Theilen Wasser in einer Flasche zusammengebracht und allmälig 39 grm. Kaliumpermanganat zugefügt und unter häufigem Umschütteln 5 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen: Etwa 1 grm. des Kohlenwasserstoffes war noch unangegriffen geblieben. Behufs Zerstörung des unverbrauchten Kaliumpermanganat's wurden einige Tropfen Alkohol zugefügt, etwas erwärmt, von dem abgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei die Säure im schneeweissen Zustand direkt ausfiel. Diese Säure wurde abfiltrirt, getrocknet und sublimirt: Ausser Orthotoluylsäure und geringen Mengen Phtalsäureanhydrid wurde in unverhältnissmässig grosser Menge **Terephtalsäure** erhalten.

In conjugirten Kohlenwasserstoffen Wasserstoff im Benzolkerne durch Brom zu ersetzen, gelingt bekanntlich sehr leicht; da man es vollständig in der Hand hat, die Bromatome in den Kern oder in die Seitenkette einzuführen. Bringt man den conjugirten Kohlenwasserstoff mit Brom in der Wärme zusammen, so tritt Brom vorwiegend in die Seitenkette ein, während in der Kälte bei Gegenwart eines Hologenüberträgers, z. B. Jod oder Eisen, Brom fast ausschliesslich Wasserstoff des Benzolkernes substituirt, und bei richtiger Leitung des Prozesses nur in ganz untergeordnetem Masse in die Seitenkette tritt.

Auf diese Weise gelang es Zinke und Landolph[1]), ein Monobromparacymol darzustellen, und Claus und Wimmel[2]) auf analoge Weise, zwei Bromatome in das Paracymol einzuführen. Auch das Metacymol macht hiervon keine Ausnahme, und es gelang Stüsser[3])

[1]) Ann. 172 pag. 310.
[2]) Berl. Ber. 1880 pag. 102.
[3]) Freiburger Diss. 1883.

ebenfalls ein Wasserstoffatom des Metacymols durch Brom zu ersetzen.

Es war nun eine der von mir zu lösenden Aufgaben, die entsprechende Bromderivate des Orthocymols darzustellen und ihr Verhalten bei der Einwirkung oxydirender und nitrirender Agentien eingehend zu studiren.

Darstellung des Monobromorthocymols.

Zur Darstellung des einfach gebromten Derivates wurden vorläufig 20 grm. des constant bei 183° C. siedenden Kohlenwasserstoffs mit 10% Jod als Halogen-Ueberträger versetzt. Das Jod löste sich mit prachtvoll rother Farbe in dem Kohlenwasserstoff, was zugleich ein Zeichen für die Reinheit desselben bildet, insofern sich Jod in nicht reinem Orthocymol mit schmutzig bräunlicher Farbe löst. Der diese Lösung enthaltende Kolben wurde mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in dessen einer Oeffnung sich ein Scheidetrichter mit der abgemessenen Menge Brom befand, während die andere dazu diente, eine rechtwinklig gebogene Glasröhre aufzunehmen, um die bei der Bromirung entstehende Bromwasserstoffsäure in ein mit verdünnter Natronlauge gefülltes Gefäss zu leiten und auf diese Weise unschädlich zu machen.

Der Kolben wurde nun in ein mit Eis und Kochsalz gefülltes Gefäss gestellt, wobei sich die Temperatur der Lösung auf etwa — 7° C. erniedrigte. Von dem Brom wurde übrigens ein geringer Ueberschuss angewandt, da sich geringe Verluste durch Verdunsten einerseits und durch spurenweises Bromiren der Seitenkette andererseits nie ganz vermeiden lassen. Man lässt nun das Brom unter öfterem Umschütteln ganz allmählig während etwa 4 Stunden zutröpfeln. Das Brom wirkt auf das

Orthocymol sofort beim Zusammentreffen sehr energisch ein unter Entwicklung von sehr grossen Mengen Bromwasserstoffsäure.

Nach Beendigung der Reaction wurde allmälig die Reactionsmasse mit concentrirter Natronlauge oder noch besser mit einer nahezu gesättigten Lösung von Natriumcarbonat versetzt, um das überschüssige Brom, ferner das noch darin gelöste Jod und die ebenfalls noch gelöste Bromwasserstoffsäure zu entfernen. Nach tüchtigem Schütteln im Scheidetrichter scheidet sich das entstandene Bromprodukt in hellgelber Farbe aus; es wird von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mehrere Male mit Wasser gewaschen und schliesslich behufs völliger Reinigung noch mit Wasserdämpfen destillirt. Das übergehende Destillat besitzt einen angenehmen an Anis erinnernden Geruch.

Das übergehende Bromprodukt scheidet sich als schweres, ganz klares Oel in einer zusammenhängenden Masse ab und kann mittelst Scheidetrichters von dem überstehenden Wasser, auf welchem meist noch ganz kleine Oeltröpfchen von nicht bromirten Kohlenwasserstoff schwimmen, getrennt werden.

Nachdem der bromirte Kohlenwasserstoff von dem anhaftenden Wasser befreit ist, wird er behufs völligen Trocknens noch einige Male mit Chlorcalcium geschüttelt. Der Körper ist nun zur Destillation geeignet und wird am besten zunächst einige Male über festes Aetzkali destillirt, um etwa in der Seitenkette bromirte Produkte zu zerstören, wobei die Zersetzungsprodukte und die sich dabei bildenden Alkohole verharzen und im Destillationskolben theils als Schmiere theils als halbverkohlte braunschwarze Masse zurückbleiben. Zur Vornahme dieser Rektification bediente ich mich einer Kupferretorte von der Form der gewöhnlichen Glas-Retorten mit Tubulus, da die Glasretorten der Zerstörung durch das feste

Aetzkali zu sehr unterworfen sind und selbst Kölbchen, die ich mit einem Silberspiegel beschlagen hatte, den Einwirkungen des Aetzkalis nicht zu widerstehen vermochten.

Das aus dieser Destillation hervorgegangene Produkt konnte nun der fractionirten Destillation mit Linnemann'schem Aufsatz unterworfen werden. Der Quecksilberfaden des Thermometers stieg rasch von 182° C. auf 243° C., bei welcher Temperatur derselbe stehen blieb und welche als die des Siedepunktes des Monobromorthocymols wohl angesehen werden darf, da auch die Brombestimmung der bei dieser Temperatur aufgefangenen Fraktion auf die Zusammensetzung desselben gut stimmt.

Zur Brombestimmung wurden 0,2414 grm. Substanz in offener Röhre mit einem Gemenge von Natronkalk und Aetzkalk geglüht. Das Brom nach dem Auflösen der Glühmasse in Salpetersäure, mit Silbernitrat gefällt, ergab 0,21199 grm. Halogensilber, welches 37,32% Brom entpricht.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0,17498 grm. Substanz ergaben:

0,3642 grm. CO_2 = 0,0993 grm. C. = 56,18% C.

0,1064 grm. H_2O = 0,0118 grm. H = 6,7% H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 56,34	56,18
H = 6,10	6,7
Br = 37,56	37,32
100,00	100,20

Das Monobromorthocymol ist eine bei 143° C. (uncorr.) siedende, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch, in Alkohol und Aether leicht löslich verdunstet an der Luft ziemlich leicht. — Die Ortsbestimmung muss noch vorbehalten bleiben.

Bibromorthocymol.

Ein zweites Bromatom in dem Kohlenwasserstoff einzuführen, gelingt ebenso gut, wie die Darstellung des einfach gebromten Derivates, wenn man die Darstellung desselben genau so vornimmt, wie beim Monobromcymol bemerkt wurde.

Für die Darstellung dieses Derivates wurden 100 grm. des Kohlenwasserstoffs mit 10 grm. Jod versetzt und genau unter den früher angeführten Bedingungen die abgemessene Menge Brom (2 Mol.) zugefügt. Nach Beendigung der Reaction wurde das Produkt mit kohlensaurer Natronlösung geschüttelt, gewaschen und ebenfalls durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. Hierbei kann man schon eine oberflächliche Trennung des Bibromproduktes von dem etwa vorhandenen Monobromprodukt vornehmen, da der zuerst übergehende Antheil fast ausschliesslich das Monobromorthocymol enthält, während das Bibromderivat vermöge seines höheren specifischen Gewichtes erst im späteren Destillat enthalten ist, (wie auch Professor Dr. Ad. Claus in ähnlichem Falle angibt[1]).

Nachdem das Reactionsprodukt nun ebenfalls mit Chlorcalcium getrocknet und über Aetzkali rectificirt war, versuchte ich das ganz reine Bibromorthocymol mittelst Linnemann'schen Aufsatzes vollständig von den zu nieder siedenden Fraktionen zu trennen, was mir aber des hohen Siedepunktes wegen nicht gelang.

Ich musste desshalb auf die Destillation mit Anwendung eines Aufsatzes verzichten und meine Zuflucht zu einem Destillirkölbchen nehmen, das einen möglichst langen Hals besass und an welchem die Ausflussröhre möglichst hoch angebracht war. Auf diese Weise gelang

[1]) Berliner Ber. XVI pag. 1598, und Claus und Kautz Berl. Ber. XVIII pag. 1368).

es mir, das Bibromorthocymol in ganz reinem Zustande zu erhalten.

Dasselbe ist eine angenehm aromatisch riechende, das Licht brechende Flüssigkeit, welche bei 285—287 ° C. (uncorr.) siedet und eine helle, mit einem Stich ins Gelbliche gehende Farbe besitzt.

Leider war jedoch die Ausbeute an dem Bibromprodukt immer nur eine mittelmässige, da sich bei der zweifachen Bromirung des Kohlenwasserstoffes allem Anscheine nach leichter Nebenprodukte bilden, als bei der einfachen Bromirung, und da auch mit der Entfernung dieser Nebenprodukte unvermeidliche neue Verluste verbunden sind. Selbst als ich Eisen als Halogen-Ueberträger anwandte, welches noch stärker übertragende Eigenschaften besitzt, als Jod, erhielt ich von 50 grm. Kohlenwasserstoff trotz aller Vorsichtsmassregeln doch nur 40 grm. des zweifach gebromten Kohlenwasserstoffs. Die Bestätigung, dass hier wirklich ein Bibromorthocymol vorliegt, liefert u. A. folgende Analyse.

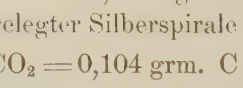
Zur Brombestimmung wurden 0,1638 grm. des constant bei 285—288 ° C. siedenden Bromderivates mit einem Gemenge von Natronkalk und Aetzkalk geglüht. Das Brom, mit Silbernitrat gefällt, ergab 0,2109 grm. Bromsilber, entsprechend 54,70 % Br.

Verbrannt wurden 0,2520 grm. Substanz mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale und dabei erhalten:

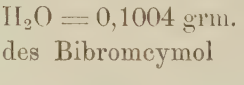
0,390 grm. $CO_2 = 0{,}104$ grm. C = 41,2 % C.

0,0903 grm. $H_2O = 0{,}1004$ grm. H = 3,9 % H.

Die Formel des Bibromcymol



$C_6H_2—Br_2$ verlangt:

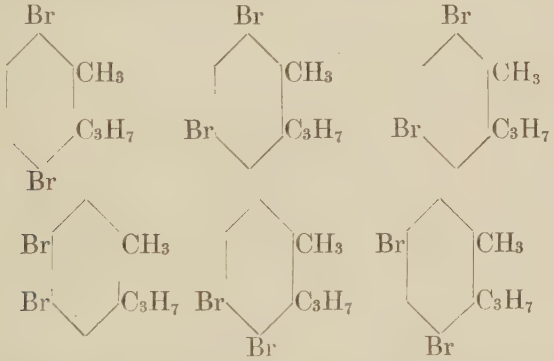


$Br_2 = 160 = 54{,}79\,\%$
$C_{10} = 120 = 41{,}10\,\%$
$H_{12} = 12 = 4{,}11\,\%$
100,00

Gefunden wurde:

Br = 54,76 %
C = 41,2 %
H = 3,9 %
99,86

Welche Stellung den beiden Bromatomen im Bibromorthocymol zukommt, ist nicht bekannt; nach der Verschiedenartigkeit der Stellung der Bromatome würden folgende 6 Isomere von der Formel des zweifach gebromten Orthocymols möglich sein.



Ich hoffe durch das Studium der Oxydationsproducte des Bibromorthocymols und seiner Nitroderivate näheren Aufschluss über die Constitution zu erhalten.

Oxydation des Bibromorthocymols.

Hansen[1]) hat aus dem Orthocymol durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Spuren von Terephtalsäure erhalten neben Orthotoluylsäure, welch' letztere auch zu

[1]) Freib. Dissert. 1881.

erwarten war, da sich in der Regel die Oxydation bei conjugirten Kohlenwasserstoffen zuerst auf die, die grössere Anzahl Kohlenstoffatome enthaltende, Seitenkette wirft.

Wird aber die Oxydation solcher Kohlenwasserstoffe forcirt, so zerfallen die Orthoverbindungen stets unter secundärer Bildung von Terephtalsäure, indem als Zwischenprodukt Benzol gebildet wird.

Eine längere Seitenkette nun so zu oxydiren, dass nur deren letzte Methylgruppe in die Carboxylgruppe übergeht: war von Gerichten[1]) gelungen. Nach ihm beobachteten Claus und Wimmel[2]) denselben Oxydationsvorgang, aber nicht mit dem gechlorten Paracymol, wie von Gerichten, sondern mit dem zweifach gebromten. Auch bei der Oxydation dieses zweifach gebromten Paracymols bestätigte sich wieder der schützende Einfluss, welchen negative Atome oder Atomgruppen, in bestimmten Stellungen auf conjugirte Kohlenwasserstoffe bei der Oxydation ausüben.

Ausser der **Anwesenheit** solcher negativer Gruppen sind hierbei eben deren resp. Stellungen von besonderer Wichtigkeit, wie aus analogen Fällen hervorgeht.[3])

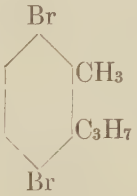
Auch Kirsch[4]) hat nachgewiesen, dass im Bibromparacymol die beiden Bromatome in Orthostellung zu den beiden Seitenketten stehen und zwar unter sich selbst in Parastellung: und aus diesem Bibromparacymol hatten nun Wimmel und Kirsch[5]) durch vorsichtiges Oxydiren mittelst Chromsäure, auch mit Salpetersäure, geringe Mengen einer einbasischen Säure erhalten, in welcher die Propylgruppe zum Propionsäurerest oxydirt ist.

[1]) Berl. Ber. XI pag. 1719.
[2]) Freib. Dissert. 1880.
[3]) Berl. Ber. XI pag. 226.
[4]) Freib. Dissert. 1884.
[5]) Freib. Dissert. 1880.

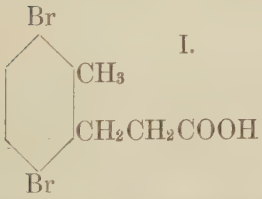
In diesem Falle haben also die beiden Brom-Atome ihren schützenden Einfluss geltend gemacht, indem bei der Oxydation die Methylgruppe intakt bleibt, während in dem Propylrest nur die letzte CH_3-Gruppe oxydirt wird.

Durch diese interessante Erscheinung wurde ich veranlasst auch mit meinem Kohlenwasserstoff analoge Versuche anzustellen.

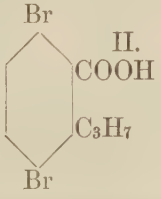
Wenn man alle Eventualitäten in Betracht zieht, nach denen die Oxydation des Bibromorthocymols gedacht werden kann, wobei in den folgenden Formeln die Stellung der beiden Bromatome schon so angegeben ist, wie sie weiter unten nachgewiesen wird, so ergeben sich für die Verbindung:



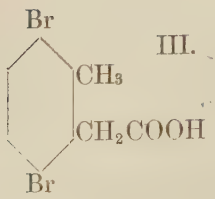
die folgenden sieben Oxydationsprodukte:



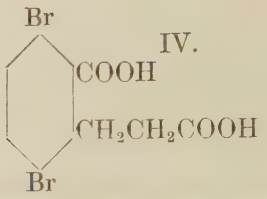
Bibromorthotoluolpropionsäure.



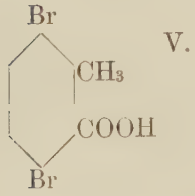
Bibromorthopropylbenzoësäure.



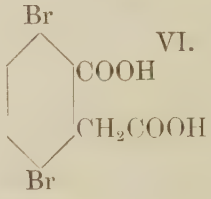
Bibromorthotoluolessigsäure.



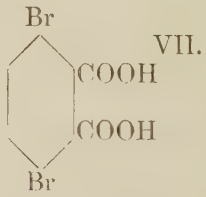
Bibromcarboxytoluolessigsäure.



Bibromorthotoluylsäure.



Bibromcarboxyorthotoluolessigsäure.



Bibromphtalsäure.

Von diesen 7 theoretischen Möglichkeiten kommen praktisch eigentlich nur 4 und zwar die durch die Formeln: I., II., V., VII. ausgedrückten in Betracht, während die übrigen 3 nur als intermediäre Produkte auftreten und in Folge dessen kaum isolirt werden können.

Ich wende mich nun zuerst zur Beschreibung meiner Versuche über die Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure.

Oxydation
mittelst verdünnter Salpetersäure.

Versuch I.

5 grm. des zweifach gebromten Kohlenwasserstoffs wurden mit ca. 70 grm. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,37 bei 20° C in einem Kölbchen mit Rückflusskühler etwa 1 Tag lang auf dem Dampfbade erwärmt, ohne dass jedoch eine Reaction eintrat. Hierauf wurde die Masse auf freiem Feuer etwa 10 Stunden lang erhitzt. Am andern Morgen hatte sich aus der erkalteten Flüssigkeit eine Menge ganz feiner Krystalle ausgeschieden, während die Flüssigkeit selbst eine grünliche Farbe angenommen hatte. Ich goss nun die überstehende verdünnte Salpetersäure ab, sammelte die Krystalle auf einem Filter, während das noch nicht vollständig oxydirte Bibromorthocymol im Kolben als eidotterfarbene Masse zurückblieb. Ich wusch die Krystalle wieder mit verdünnter Salpetersäure aus, da sie in Wasser Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht löslich sind, während sie in verdünnter kalter Salpetersäure sich äusserst schwer lösen.

Die Krystalle bräunen sich bei 150° C., fangen bei 225° C. an zu schmelzen und sind über 330° C. noch nicht vollständig geschmolzen; die Säure sublimirt in schönen Nädelchen, welche in verschiedenen Stadien der Sublimation verschiedenen Schmelzpunkt zeigen. Während die direct erhaltene Säure vorher ganz constant bei 225° C. angefangen hatte zu schmelzen, schmolz die sublimirte Säure theils schon bei 156° C., theils bei etwa 225° C. und theilweise noch höher, so dass ich nun mit Gewissheit annehmen konnte, dass ich kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge verschiedener Säuren unter Händen hatte.

Versuch II.

Es wurden 5 grm. des Bibromorthocymols diesmal mit einer Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 während 8 Stunden am Rückflusskühler oxydirt. Nach dem Erkalten hatten sich wieder eine Menge Krystalle abgeschieden, während das noch nicht oxydirte Bibromorthocymol in eine schmierige Masse übergegangen war, welche wieder die eidottergelbe Farbe angenommen hatte. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt, mit Natriumcarbonat gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. Die Untersuchung ergab jedoch das Produkt wieder als ein Gemenge verschiedener Säuren.

Versuch III.

Zu einem weiteren Versuche nahm ich wieder 5 grm. des zweifach gebromten Kohlenwasserstoffs erhitzte denselben aber mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,1 auf freiem Feuer zum kräftigen Sieden während ca. 12 Stunden. Nach dem Erkalten hatte sich diesmal eine unverhältnissmässig grosse Menge in Krystallen abgeschieden, welche gesammelt wurden; aber auch dieses Produkt ergab keinen constanten Schmelzpunkt sondern bestand wieder aus einem Gemenge verschiedener Säuren untermischt mit harzartigen Produkten.

Da ich durch Aenderung der Concentrations- wie der Mengeverhältnisse der Salpetersäure nicht zu dem gewünschten Resultate eines einheitlichen Oxydationsproduktes gelangte, so versuchte ich nun mittelst der Bariumsalze die gemischt erhaltenen Säuren von einander zu trennen, was mir aber der geringen Menge der Säure wegen, die mir zu Gebote stand, nicht gelang.

Eben so wenig gelang es mir aus dem Gemenge durch fractionirte Krystallisation der Säure selbst einzelne Säuren zu isoliren.

Da ich bei diesem Verfahren ausserdem einen zu grossen Verlust an Material gehabt hätte, suchte ich durch verschiedene Lösungsmittel die Säuren zu trennen.

In Alkohol, Aether, kaltem Wasser, heissem Wasser, Chloroform, Benzol und Aceton war das Gemenge der Säuren löslich, desgleichen die harzartige Masse, die die Säuren immer begleitete.

Endlich unternahm ich noch einen Versuch mit Anwendung von Schwefelkohlenstoff, der ja in einzelnen Fällen mit Erfolg zum Trennen von Säuren von verschiedener Basität angewendet worden ist. Und wirklich ist es mir auf diese Weise gelungen, wenigstens die eine Säure rein zu erhalten.

Die Säure, welche den höchsten Schmelzpunkt besitzt, ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, während die andern Säuren mit den harzigen Produkten leicht in Lösung gehen. Die unlösliche Säure wurde nun wiederholt mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und ergab nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt, der über 320° C. liegt, und zwar fängt die Säure bei dieser Temperatur an zu sublimiren, ohne vorher zu schmelzen.

Weiter unten werde ich des Nähern auf diese Säure zurückkommen.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure hatte ich die Beobachtung gemacht, dass eine bessere Ausbeute der direkt auskrystallisirenden Säuren erhalten wird, wenn dieselben Quantitäten des Bibromorthocymols und der verdünnten Salpetersäure (spec. Gewicht 1,1) statt in einem grossen Kolben mit Rückflusskühler in einem möglichst kleinen Kolben zum Erhitzen gebracht werden.

Die einzig mögliche Erklärung für diese auffallende Erscheinung glaube ich darin finden zu müssen, dass, da in dem kleinen Kölbchen dieselbe Masse bis an die obere Verengung reicht, welche den grossen Kolben kaum bis zur Hälfte anfüllt, der Druck, unter wel-

chem die Reaction stattfindet, im ersten Fall ein grösserer ist, als im letzteren. Diese Erklärung, nach der ein Siedeverzug unbedingt nothwendig ist, um mit der Salpetersäure von der oben angegebenen Concentration überhaupt eine Einwirkung zu erzielen, findet ihre Bestätigung auch in der Thatsache, dass bei Anwesenheit eines kleinen Stückchens Bimsstein, um das Sieden zu erleichtern, eine Einwirkung selbst nach mehrtägigem Erhitzen auf freiem Feuer nicht erhalten werden kann.

Um mich von der Richtigkeit meiner Spekulation zu überzeugen, nahm ich einen Kolben von etwa 500 ccm Capacität, welcher durch eine eingeschliffene Röhre mit Rückflusskühler verbunden war, brachte in diesen 3 grm. meines Bromderivates, fügte ein Stückchen Bimsstein an einen Platindraht befestigt hinzu und füllte den Kolben mit Salpetersäure von spec. Gewicht 1,1. Nun konnte Tage lang gekocht werden, ohne dass eine nachweisbare Oxydation erfolgte. Und dasselbe war der Fall, als Salpetersäure einerseits vom specifischen Gewicht 1,05, andererseits vom specifischen Gewicht 1,12 zur Anwendung gebracht wurde.

Nun entfernte ich das Bimssteinstückchen und setzte oben auf den Rückflusskühler noch eine zu einer feinen Spitze ausgezogene Glasröhre auf.

Beim nunmehrigen Erhitzen stiess die Flüssigkeit sehr stark, wobei das schwere Bromderivat in der Flüssigkeit umhergeschleudert wurde; aber schon nach mehrstündigem Kochen konnte die Thatsache, dass jetzt Oxydation eingetreten war, constatirt werden, da sich aus der erkalteten Flüssigkeit Krystalle von Säuren abschieden.

Die Resultate, die ich aus Salpetersäure von verschiedenen specifischen Gewichten erhielt sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

	HNO_3 vom spec. Gew. bei 15° C.	Resultat der Oxydation.
a	1,05	Spuren v. Säure: Schmp. 157—159° C.
b	1,1	Gemenge von Säuren.
c	1,13	Gemenge v. Säuren: Schmp. 157—167° C.
d	1,15	Spuren von Säure: Schmp. 165—167.
e	1,17	Säuregemisch: Schmp. 225 — über 320°.

Es geht hieraus hervor, dass ein Siedeverzug unbedingt nothwendig ist, um mit Säuren von obenangegebener Concentration eine Einwirkung genannter Art zu erzielen.

Befriedigende Resultate mussten deshalb aller Voraussetzung nach auch bei der Oxydation in geschlossener Röhre zu erwarten sein.

Oxydation mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr.

Um grössere Quantitäten wenigstens der zweibasischen Säure darzustellen, schloss ich 2 grm. Bibromorthocymol mit ca. 30 grm. verdünnter Salpetersäure in eine Röhre ein und erhitzte während 8 Stunden auf 110 –120° C. Dabei wurde jedoch eine Reaction nicht erhalten. Nun wurde wieder während 8 Stunden erhitzt,

diesmal aber auf 160—170° C. Nach dem Erkalten hatten sich Spuren von Kryställchen abgeschieden, während evident die weitaus grössere Menge des Kohlenwasserstoffes unangegriffen geblieben war; ich erhitzte nun etwa 10 Stunden lang auf 230° C. Nach dem Erkalten hatte sich diesmal eine grosse Menge Säure ausgeschieden, während der Kohlenwasserstoff gänzlich verschwunden war.

Aber wie sich beim Oeffnen der Röhre ergab, hatte die Reaction einen zu weitgehenden Verlauf genommen; denn aus der Röhre entwich eine grosse Menge Kohlensäure. Die erhaltene Säure sublimirte erst über 300° C.

Der Einfachheit wegen sei es mir gestattet, in der übersichtlichen Form einer Tabelle hier die Oxydationsvorgänge mit Salpetersäure von verschiedenem specifischen Gewichte beim Erhitzen im geschlossenen Rohre kurz zusammenzustellen:

Salpeters. spec. Gew. bei 15° C.	Temperatur.	Resultat.
1,1	180—200° C.	grösstentheils verbrannt. Spuren von Säure mit dem Schmp. über 300° C.
1,13	160—180°	Säure v. Schmp. 225—228° C.
1,15	180°	Gem. v. Säure 225—330° C.
1,17	180°	verbrannt.

Säure I.

Bibromterephtalsäure.

Schmelzpunkt über 320° C.

Dieselbe ist in Aether, Eisessig, Alkohol, Aceton etc. leicht löslich, in kaltem Wasser sozusagen unlöslich, in heissem dagegen löst sie sich in geringer Menge. Sie ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus Eisessig in schönen glänzenden Blättchen, schmilzt bei

300° C. noch nicht, höher erhitzt verkohlt sie theilweise und fängt an zu sublimiren, ohne vorher zu schmelzen; besitzt also ganz genau die Eigenschaft der von Wimmel (Freiburger Diss. 1880) und von Kirsch (Freiburger Diss. 1884) erhaltenen Bibromterephtalsäure.

Analyse der Säure.

0,158 grm. der Säure mit Bleichromat bei vorgelegter Silberspirale verbrannt ergaben:
0,166 grm. CO_2, entsprechend 0,045 grm. C = 28,3%
0,0215 grm. H_2 = 0,0024 grm. H = 1,5%

Brombestimmung.

Das Brom wurde nach der Carius'schen Methode bestimmt und es ergaben:
0,375 grm. Säure 0,4315 grm. AgBr = 48,8% Br.
Es berechnet sich für die Formel:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 49,38%	48,8%
C = 29,60%	28,3%
H = 1,23%	1,5%
O = 19,75%	19,75.%

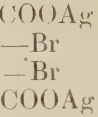
Silbersalz.

Die Säure wurde im Ammoniak gelöst; von dem gebildeten Ammoniak-Salz das Ammoniak auf dem Wasserbade entfernt und das Ammoniak-Salz bis zum Trocknen eingedampft, mit Wasser aufgenommen, die trübe Lösung abfiltrirt und mit salpetersaurem Silber das Silbersalz als käsige Masse ausgefällt, auf ein Fil-

ter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem dagegen löst es sich in Spuren.

Analyse des Silbersalzes.

Im Wasserstoffstrom geglüht, ergaben
0,1776 grm. Silbersalz 0,72 grm. Ag = 40,5% Ag.
Berechnet für



40,14% Ag.
Gefunden: 40,5% Ag.

Säure II.

Bibromphtalsäure.

Von den im Schwefelkohlenstoff gelösten Säuren ist die eine in kaltem Wasser so zu sagen unlöslich und kann auf diese Weise isolirt werden.

Sie besitzt einen Schmelzpunkt 225—228° C. (uncorr.), krystallisirt aus Alkohol in schönen feinen Blättchen und Nädelchen, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Analyse.

0,2014 grm. Säure wurden mit Bleichromat bei vorgelegter Silberspirale verbrannt und ergaben:

0,2172 grm. CO_2 = 0,0592 grm. C. = 29,3% C.
0,0220 grm. H_2O = 0,0024 grm. H = 1,19% H.

Brombestimmung.

0,2920 grm. Säure, mit Natronkalk und Aetzkalk geglüht, ergaben beim Fällen der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat:

0,341 grm. AgBr = 49,7 % Br.

Das Silbersalz

wurde durch Umsetzung des Natriumsalzes mittelst salpetersaurem Silber als krystallinisches Pulver erhalten.

Analyse.

0,1355 grm. Silbersalz im Wasserstoffstrom geglüht, ergaben 0,0546 grm. Silber = 40,2 % Ag.

Diese Zahlen, die bei der Analyse sowohl der freien Säure, wie auch des Silbersalzes erhalten wurden, stimmen auf eine zweibasische Säure, und zwar mit genau derselben procentischen Zusammensetzung, wie sie für die zuerst beschriebene Säure sich ableitet.

Es ergiebt sich also hieraus sicher die Entstehung einer Bibromphtalsäure oder einer Bibromterephtalsäure.

Von der Bibromterephtalsäure unterscheidet sie sich aber ausser durch ihre Eigenschaften noch durch ihren Schmelzpunkt und speziell durch ihre Löslichkeitsverhältnisse. Es kann daher nur angenommen werden, dass hier eine Bibromphtalsäure vorliegt, welche als primäres Produkt entstanden ist, und aus welcher erst bei weiterer Oxydation die vorher beschriebene Bibromterephtalsäure entsteht, wofür auch alle früher so ausführlich beschriebenen Oxydationsvorgänge sprechen.

Salpetersäure von spec. 1,13 in geschlossener Röhre bei 160—170° C. angewandt und bei einem Ueberschuss von Bibromcymol liefert also die Bibromphtalsäure.

Beim anhaltenden Kochen mit Salpetersäure wird dagegen fast nur Bibromterephtalsäure erhalten, während die Orthoverbindung nur bei einem vorhandenen Ueberschuss von Bromderivat und mässigerer Concentration der Salpetersäure entsteht.

(Theoretische Betrachtung über die Stellung der Bromatome siehe später).

Säure III.

Bibromorthotoluylsäure.

Aus dem Gemenge der beiden noch ausser den beschriebenen Dicarbonsäuren durch Oxydation erhaltenen Säuren, welche in Schwefelkohlenstoff löslich sind, konnte ich nach langem mühseligem Umkrystallisiren endlich eine einbasische Säure von Schmelzpunkte 165—167° C. isoliren, welche in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Wasser und Aceton löslich ist, und in feinen mikroskopischen Nädelchen krystallisirt.

Analyse.

0,2629 grm. Säure mit Bleichromat bei vorgelegter Silberspirale verbrannt lieferten:

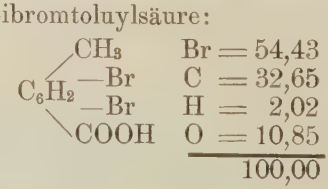
0,3152 gr. CO_2 = 0,0859 grm. C = 32,67 % C.

0,0558 grm. H_2O = 0,0062 grm. H = 2,25 % H.

Für die Auffassung dieser Säure bleibt nur die Wahl zwischen den Formeln der 4 einbasischen Säuren, welche durch Oxydation des Bibromorthocymols entstehen können[1]).

Für die daselbst aufgestellten Formeln berechnen sich:

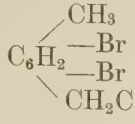
1) Für Bibromtoluylsäure:



Br	= 54,43
C	= 32,65
H	= 2,02
O	= 10,85
	100,00

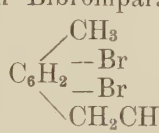
[1]) Vergleiche Seite 23 und 24.

2) Für Bibromparatoluolessigsäure:



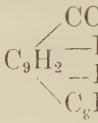
Br	= 51,95
C	= 35,06
H	= 2,60
O	= 10,39
	100,00

3) Für Bibromparatoluolpropionsäure:



Br	= 49,69
C	= 37,27
H	= 3,10
O	= 9,94
	100,00

4) Für Bibromparapropylbenzoësäure:



Br	= 49,99
C	= 37,27
H	= 3,19
O	= 9,94
	100,00

Vergleicht man die durch die Analyse für die Säure vom Schmelzpunkt 165—167° C. gefundenen Zahlen mit den berechneten, so ergibt sich, dass dieselben mit den unter 1) angegebenen, für die Bibromtoluylsäure sich berechnenden gut übereinstimmen.

Denn gefunden wurde:	berechnet:
C = 32,67 %	32,65 %
H = 2,35 %	2,04 %

Behandlung der gebromten Säure mit Natriumamalgam.

Da sich in der Literatur über eine Bibromorthotoluylsäure bis jetzt keine Angaben vorfinden und mir zu wenig Säure zu Gebote stand, um durch Darstellung von Salzen und anderen Derivaten dieselbe schärfer zu charakterisiren, so versuchte ich durch Behandlung der

gebromten Säure mit Natriumamalgam die beiden Bromatome zu entfernen und dieselben durch Wasserstoffatome zu ersetzen, um auf diese Weise zu der bekannten Orthotoluylsäure zu gelangen, da ja, wenn dieses gelingt, kein Zweifel mehr darüber herrschen kann, dass die oben beschriebene Säure in der That eine Bibromorthotoluylsäure ist.

Zu diesem Versuch wurden 2 Gramm der Säure in wenig Alkohol gelöst und einige Tropfen Wasser zugefügt, nach und nach etwa 40—50 grm. Natriumamalgam zugesetzt und unter öfterem Umschütteln etwa 2 Tage stehen gelassen. Nachdem alles Natriumamalgam zersetzt war, wurden noch einige Gramm desselben zugefügt, um sicher zu sein, dass alles Brom der bromirten Säure entfernt würde. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit von dem metallischen Quecksilber abgegossen und nach dem Concentriren und Verjagen des Alkohols mit Salpetersäure neutralisirt. Die dadurch ausgeschiedene rein weisse Säure gab weder in der Kupferoxydperle, noch nach dem Glühen mit reinem Aetzkalk beim Versetzen der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat eine Reaction auf Brom.

Die reine Säure ist mit Wasserdämpfen flüchtig und ist in heissem Wasser löslich. Sie schmilzt bei 101,5° C. uncorr., und ist also identisch mit der durch Oxydation des Orthoxylols erhaltene Orthotoluyl-Säure, für welche der Schmelzpunkt zu 102° C. bestimmt ist.

Danach kann denn kein Zweifel mehr bestehen, dass die durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Säure wirklich eine Bibromorthotoluylsäure ist.

Säure IV.

Bibromtoluolorthopropionsäure.

Die letzte und am leichtesten lösliche Säure, welche im reinen Zustand bei 157—159° C. schmilzt, löst sich in fast allen Lösungsmitteln, ist jedoch meist von einer Schmiere begleitet, von welcher sie ziemlich schwer zu trennen ist. Sie krystallisirt in warzenförmigen Nadelgruppen mit 1 Mol. Krystallwasser und besitzt eine schwach gelblich weisse Farbe.

Analyse.

0,2073 grm. Säure mit Bleichromat bei vorgelegter Silberspirale verbrannt ergaben:

0,2675 grm. $CO_2 = 0{,}0073$ grm. $= 35.61\%$ C.

0,0582 grm. $H_2O = 0{,}00646$ grm. $H = 3{,}1\%$ H.

Die Analyse stimmt auf die Bibromorthotoluolpropionsäure plus 1 Mol. H_2O.

Denn es berechnet sich für:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\-Br.\\-Br.\\CH_2CH_2COOH\end{cases} + H_2O = \begin{array}{ll}Br & = 47{,}33\ \%\\ C & = 35{,}5\ \%\\ H & = 2{,}92\ \%\\ O & = 14{,}2\ \%.\end{array}$$

Krystallwasserbestimmung.

0,3619 grm. Säure bei 100—110° C. getrocknet, verloren an Gewicht 0,0178 grm. $= 5{,}206\%$.

Es berechnen sich für die Formel:

$$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\-Br.\\-Br.\\CH_2CH_2COOH\end{cases} + 1\ H_2O = 5{,}29\%\ H_2O.$$

Silbersalz der Bibromtoluolpropionsäure.

Das Silbersalz wurde durch Umsetzung des Natriumsalzes erhalten. Dasselbe ist äusserst empfindlich gegen die Einwirkung des Lichtes.

Analyse.

1. 0,1882 grm. Silbersalz im Wasserstoffstrom geglüht ergaben 0,473 grm. Ag, entsprechend 25,08% Ag.

2. 0,045 grm. Silbersalz, mit Brom abgeraucht, ergaben 0,0205 AgBr = 0,0117 grm. Ag = 25,4% Ag.

Es berechnet sich für die Formel:

$C_6H_2(CH_3)(Br)(Br)(CH_2CH_2COOAg)$:
25,17% Ag.

Gefunden wurde:
1. 25,08% Ag.
2. 25,4% Ag.

Da ich nun die 4 erhaltenen Säuren nach äusserst umständlicher und langwieriger Arbeit isolirt und bestimmt hatte, versuchte ich noch einmal, ob es nicht möglich sei, durch Anwendung von allen möglichen Oxydationsmitteln einzelne der Säuren direkt zu erhalten, und unternahm zu diesem Zwecke folgende Oxydationsversuche:

Oxydation des Bibromorthocymols mittelst Kaliumpermanganat

a) in alkalischer Lösung.

10 grm. des bromirten Kohlenwasserstoffs wurden in 100 Theile Wasser in einen Kolben gebracht und die für die zweibasische Säure berechnete Menge Kaliumpermanganat allmälig zugefügt, ohne dass sich nach mehrwöchentlichem Stehen und häufigem Umschütteln eine Einwirkung gezeigt hätte. Denselben Erfolg hatte das Erhitzen der Reactionsflüssigkeit auf dem Dampfbade. Erst nach 5 wöchentlichem Erhitzen auf freiem Feuer war etwa die Hälfte des Kohlenwasserstoffs verschwunden.

Nachdem die Lösung filtrirt war, ergaben sich durch Ausfällen der Säure aus dem alkalischen Filtrat

von 10 grm. bromirten Kohlenwasserstoff 0,2 gr. Bibromterephtalsäure vom Schmelzpunkte über 320° C.

b) in saurer Lösung.

Ein Oxydationsversuch mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung ergab kein Resultat, da der Kohlenwasserstoff verbrannt wurde.

Oxydation des Bibromorthocymol's mittelst Chromsäure in Eisessig-Lösung.

10 grm. Bibromcymol wurden in 30 grm. Eisessig gelöst und zu dieser Lösung mittelst eines Scheidetrichters Chromsäurelösung ganz langsam zutröpfeln gelassen (10 grm. Chromsäure in 50 gr. Eisessig gelöst). Wenn man auf dem Dampfbade erwärmt, tritt die Reaction beim jedesmaligen Zusammentreffen der Säurelösung mit dem Kohlenwasserstoff lebhaft ein. Nach Beendigung der Reaction wurde mit Wasser verdünnt und stehen gelassen. Die klare, grün gefärbte Flüssigkeit wird von dem auf dem Boden des Gefässes sitzenden schmierigen, noch unoxydirten Bibromcymol abgezogen. Aus dem Rückstand wird durch Kochen mit Soda oder Aetznatron das Chromoxyd gefällt, abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure bis zur vollständigen Trübung versetzt.

Die Säure scheidet sich nun theils in Nädelchen, theils amorph aus der Lösung aus.

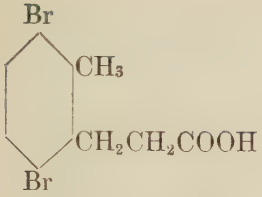
Von 10 grm Bibromcymol erhielt ich Spuren der einbasischen Säure vom Schmelzpunkt 157—159, jedoch in nicht nennenswerther Menge, da fast aller Kohlenwasserstoff verbrannte, was auch durch die starke Kohlensäureentwicklung constatirt worden war.

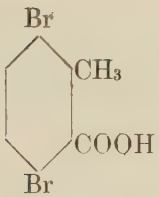
Oxydation des Bibromorthocymols mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

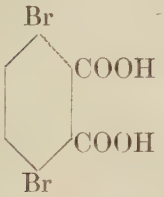
3 grm. Bibromcymol wurden mit einem Gemisch von 8 grm. Kalium-Bichromat und 20 grm. Schwefelsäure mit etwa dem 2fachen Gewicht Wasser verdünnt, am Rückflusskühler auf freiem Feuer erhitzt. Da keine Einwirkung sich zeigte, wurde während 5 Tagen jeden Tag 5 grm. concentrirte Schwefelsäure zugefügt; nach siebentägigem Erwärmen war keine Oxydation vor sich gegangen, sondern der Kohlenwasserstoff ist wahrscheinlich sulfonirt worden. [1])

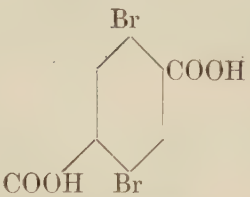
Im Allgemeinen sind also die Oxydationsvorgänge ganz normal verlaufen, indem die, die grössere Anzahl Kohlenstoffatome enthaltende, Seitenkette zuerst angegriffen, zur Propionsäure, dann diese weiter zur Carboxylgruppe unter Abspaltung von Kohlensäure oxydirt wurde; hierauf wurde erst die Methylgruppe angegriffen unter Bildung von Bibromphtalsäure, und diese geht erst bei weiterer Einwirkung durch Umlagerung in Bibromterephtalsäure über.

[1]) Analog dem Bibromparacymol: Freiburger Dissertation 1880. Wimmel.



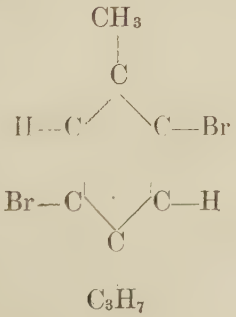






Ausserdem gestatten die Oxydationsvorgänge einen Schluss auf die Stellung der beiden Bromatome in dem zweifach gebromten Orthocymol, vorausgesetzt dass man nicht etwa, und dazu liegt absolut kein Grund vor, einen Ortswechsel des einen oder andern Bromatomes während der Oxydation annehmen will.

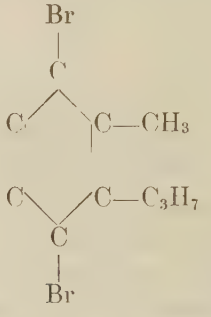
Durch das Auftreten derselben Bibromterephtalsäure bei der Oxydation des Bibromorthocymols, welche Wimmel und Kirsch aus dem Bibromparacymol erhalten haben, ist die Stellung der beiden Bromatome in dem Bibromorthocymol zur Genüge festgestellt. Wie Kirsch[1]) definitiv festgestellt hat, kommt dem zweifach gebromten Paracymol folgende Strukturformel zu:



[1]) Freiburger Dissert. 1884.

Es stehen hier also die beiden Bromatome je in Orthostellung zu den beiden Seitenketten und **unter sich daher in Parastellung.**

Da nun von dem Bibromorthocymol dieselbe Bibromterephtalsäure erhalten worden ist, so müssen auch in dem Bibromorthocymol die beiden Bromatome zu **einander in Parastellung** stehen und dies ist nur in der folgenden Formel für Bibromorthocymol der Fall:



Um jedoch noch auf andere Weise die Richtigkeit dieser Strukturformel zu beweisen, unternahm ich noch einen Versuch, den ich in Folgendem kurz beschreiben möchte:

Versuch zum Nachweis der Stellung der Brom-Atome.

1 grm. Bibromphtalsäure wurde mit 3 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser (nach Angaben von Lellmann und Klotz[1]) in eine Röhre eingeschlossen und auf 160—170° C. erhitzt, um die beiden Carboxylgruppen abzuspalten und auf diese Weise zu einem der drei Bibrombenzole zu gelangen. Als beim Erhitzen auf 250° C. und später auf 300° C. die Carbroxylgruppe

[1]) Annal. 231. Heft 3. pag. 319.

noch nicht abgespalten war, änderte ich den Versuch dahin um, dass ich 4 Vol. Schwefelsäure auf 2 Vol. Wasser nahm und auf die nämliche Temperatur erhitzte.

Das Resultat war dasselbe.

Den gleichen Erfolg hatte ich mit der Bibromterephtalsäure, welche selbst beim Erhitzen auf 310—320° C. sich nicht umsetzte.

Die Nitroderivate führen vielleicht eher zu einem befriedigenden Resultate. Am Besten würde der Versuch gelingen ein Mononitroderivat des Bibromorthocymols darzustellen, dies mit verdünnter Salpetersäure zu dem bekannten Bibrommononitrotoluol[1]) zu oxydiren, da sich ja die Propylgruppe bei der Oxydation sehr leicht vollständig abspaltet und durch Wasserstoff ersetzt wird.

Die Nitrirung des Bibromorthocymols

geschah mittelst 2 Thl. rauchender Salpetersäure und 3 Thl. kryst. Schwefelsäure auf dem Dampfbade. Nachdem aller Kohlenwasserstoff verschwunden war, wurde der Kolben an einen möglichst feuchten Ort gestellt, um ganz allmälig Wasser anzuziehen, worauf nach einigen Tagen in dem Kolben die ganze Masse als reines feinblättriges Nitroderivat auskrystallisirte. Ueber Glaswolle mittelst der Saugpumpe filtrirt, hierauf mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, um etwa entstandene Nitrosäure zu entfernen, zeigten die weissen perlmutterglänzenden Blättchen den constanten Schmelzpunkt 142—145° C.

Zu einer Stickstoffbestimmung wurde 0,1075 grm. Substanz angewendet. Diese ergaben 7 ccm Stickstoff bei 12° C. und 750 mm Barometerstand,

[1]) Wroblevsky. Ann. der Ch. u. Pharm. 1873 Bd. 92.

entsprechend: 0,00819 grm. N = 7,62 % N.

Berechnet für	
Mononitrobibrom-Cymol:	Dinitrobibrom-Cymol:
4,1 %	7,32 % N.

Gefunden:
7,62 %.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen geschahen durch Verbrennen der Substanz mit Bleichromat bei vorgelegter Kupferspirale:

Angewandte Substanz 0,2410 grm. ergaben:
CO_2 = 0,2742 grm. = 0,0748 grm. C = 31,04 % C
H_2O = 0,05715 grm. = 0,00635 grm. H = 2,66 % H.

Die Analysen entsprechen der Zusammensetzung des Binitrobibromcymol's:

Berechnet auf Binitrobibromcymol:	Gefunden:
C = 31,42 %	31,04 %
H = 2,62 %	2,60 %
N = 7,33 %	7,62 %
Br = 41,88 %	

Zu einem andern Nitrirungsversuch nahm ich 3 grm. des Bromderivates 2 Theile Salpetersäure und 3 Theile Schwefelsäure. Nach 3tägigem Stehen wurde die eine Hälfte des Nitrirungsgemisches rasch in Wasser gegossen.

Die Lösung erwärmte sich auf etwa 100°, wobei sich das Nitroderivat abschied. Nach dem Filtriren und Trocknen zeigte das Nitroderivat im reinen Zustande den constanten Schmelzpunkt: 134—136° C.

Analyse.

0,2348 grm. Substanz gaben 17.6 ccm. Stickstoff bei 12° C. und 745 mm. Barometerstand, entsprechend 0,020474 grm. N = 8,7 % N.

Berechnet für:

Bibrommononitroorthocymol: 4,1% N.

Bibromdinitroorthocymol: 7,32% N.

Bibromdinitrotoluol: 8,24%.

Gefunden: 8,7.

Dieses Nitroderivat scheint also ein Bibromdinitrotoluol zu sein, wobei die Propylgruppe gänzlich weg oxydirt worden war. Ein Beweis für diese Annahme möge einstweilen Folgendes sein:

Die andere Hälfte des vorhin erwähnten Nitrirungsgemisches wurde, um alles Erhitzen zu vermeiden, auf Eis gegossen, wobei sich das Nitroderivat abschied. Dies filtrirt und getrocknet, schmolz bei 142—145 und krystallisirt in ähnlichen Blättchen wie das Bibromdinitroorthocymol. Im ersten Falle, wo das Nitrirungsgemisch in Wasser gegossen wurde, erwärmte sich die Masse beim Eingiessen der schwefelsäurehaltigen Masse in Wasser, wobei dann die Salpetersäure oxydirend wirkte, im zweiten Falle bildet die Schwefelsäure mit Eis ein Kältegemisch, die Lösung kann sich nicht erwärmen und es resultirt das Bibromdinitroorthocymol.

Meyer erhielt beim Nitriren des Bibromparacymols ein Bibromdinitrotoluol, in welchem die eine NO_2-Gruppe die Stelle der C_3H_7-Gruppe eingenommen hatte.[1])

Sulfonirung des Bibromorthocymols.

Beim Sulfoniren des Bibromorthomethylnormalpropylbenzols entstehen, wie vorläufige Versuche ergeben haben, zwei Sulfonsäuren, welche durch ihre Barium-Salze sehr leicht getrennt werden können.

Weitere Untersuchungen darüber werden gegenwärtig im hiesigem Laboratorium fortgesetzt.

[1]) Freiburger Dissertation 1881.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter spezieller Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus im Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B. ausgeführt.

Für den mir mit Rath und That geleisteten freundlichen Beistand und das lebhafte Interesse, mit welchem meine hochverehrten Lehrer, Herr Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herr Prof. Dr. Willgerodt meine Bestrebungen unterstützten, spreche ich ihnen meinen herzlichsten Dank aus.

Ebenso fühle ich mich verpflichtet, Herrn Privatdocent Dr. Elbs für seinen mir des öftern gewährten Rath bestens zu danken.

Freiburg im Mai 1886.

Oskar Dyckerhoff.